

POLYMER CONTAINING AMINO GROUP

Publication number: JP4328109 (A)

Publication date: 1992-11-17

Inventor(s): TOMITA MASAYUKI; UCHINO HIDEFUMI; KANNO
TOSHIHIKO; FUJITA TAKASHI; ARITOMI MITSUTOSHI +

Applicant(s): MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO +

Classification:






- international: **C08F10/00; C08F8/30; C08F8/32; C08F10/00; C08F8/00;** (IPC1
-7): C08F10/00; C08F8/30

- European: C08F8/32

Application number: JP19910098821 19910430

Priority number(s): JP19910098821 19910430

Also published as:

 JP3176386 (B2)
 EP0511846 (A1)
 EP0511846 (B1)
 EP0511846 (B2)
 US5444125 (A)

[more >>](#)

Abstract of JP 4328109 (A)

PURPOSE: To provide a polymer having amino group introduced to the terminal olefinic unsaturated bond.
CONSTITUTION: The polymer containing amino group introduced to a terminal olefinic unsaturated bond is produced by modifying an olefinic unsaturated polymer composed of at least one kind of 2-20C alpha-olefin and having olefinic unsaturated bond at the molecular terminal. It has various excellent characteristic features such as the adhesivity to various inks, paints, aluminum and other metals and exhibits excellent solubilizing effect also in a polymer blend with other resins.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-328109

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/30 10/00	M H J	8016-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平3-98821	(71) 出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月30日	(72) 発明者	冨田 雅之 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	内野 英史 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	管野 利彦 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノ基含有重合体

(57) 【要約】

【目的】 末端オレフィン性不飽和結合にアミノ基を導入した重合体の提供。

【構成】 炭素数2~20の α -オレフィンの少なくとも一種よりなり、その分子末端にオレフィン性不飽和結合を有するオレフィン系不飽和重合体を変性して該末端オレフィン性不飽和結合にアミノ基を導入したアミノ基含有重合体。

【効果】 本発明によるアミノ基含有重合体は、種々の特徴ある性質、例えば各種のインク、塗料、アルミニウムその他の金属との接着性、が優れたものであり、他樹脂とのポリマーブレンドにおいても優れた相溶効果を発揮するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数2～20の α -オレフィンの少なくとも一種よりなり、その分子末端にオレフィン性不飽和結合を有するオレフィン系不飽和重合体を変性して該末端オレフィン性不飽和結合にアミノ基を導入したものであることを特徴とする、アミノ基含有重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、末端にオレフィン性不飽和結合を有する重合体にアミノ基を導入することにより得られる接着性、印刷性、親水性、ポリマーブレンドでの相溶性等に優れたアミノ基含有重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 α -オレフィン（本発明では、エチレンを包含するものとする）の単独重合体やその共重合体は、廉価であるに加えて、優れた機械的強度、光沢、透明性、成形性、耐湿性、耐薬品性等を有しているので、単独で、もしくはポリマーブレンドの成分として汎用されている。しかしながら、 α -オレフィン重合体は、分子構造が非極性であるために他物質との親和性に乏しく、接着性、印刷性、ポリマーブレンドでの相溶性が劣っている。

【0003】そこで、従来から α -オレフィン重合体に各種の官能基を導入することが試みられている。官能基の中でもアミノ基は、種々の官能基、たとえばカルボン酸基、エポキシ基などと速やかに反応して対応する化学結合を生じるので、非常に有用である。

【0004】特に、ポリマーの末端に官能基が導入されたものはそれ自体が優れた特性を有する熱可塑性樹脂となり得るばかりでなく、樹脂用改質材、樹脂用相溶剤として重要である。

【0005】ポリオレフィンの末端に官能基を導入しようという試みはいくつか見られる。たとえば特開昭63-23904号、同63-37102号、特開平2-173008号各公報では、カルボン酸もしくはその酸無水物をポリオレフィンにグラフト重合させる導入法が提案されている。また、特開昭62-158709号公報では、ハロゲンの導入が提案されている。また、特開平1-132604号公報では、水酸基のポリオレフィンへの導入が、特開平1-132605号公報ではエポキシ基のポリオレフィンへの導入が各々提案されている。

【0006】また、ポリオレフィンにアミノ基を導入しようとする試みもいくつか見られる。たとえば、特公昭54-15792号、特開昭54-77687号、特開平1-313508号各公報では、グリシジル基を導入したポリオレフィンにアミンを反応させてアミノ基を導入する方法が試みられているが、これらの技術では、まずグリシジル基をポリマーに導入する必要がある、また末端のみにアミノ基を導入することはできないようである。特開平2-140212号公報では、ポリオレフィ

ンにアミノ基含有エチレン性不飽和化合物をラジカル開始剤を用いて付加する方法が提案されているが、この方法でも末端に選択的にアミノ基をつけることはできていないようである。特公平1-44203号公報では、アニオンリビングポリマーの末端に第一級アミノ基を導入する方法が提案されているが、アニオン重合性のモノマーのポリマーに限定される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題点に解決を与えることを目的とするものであって、末端オレフィン性不飽和結合を有する α -オレフィン重合体にアミノ基を導入して、この目的を達成しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 【発明の概要】

＜要 旨＞本発明によるアミノ基含有重合体は、炭素数2～20の α -オレフィンの少なくとも一種よりなり、その分子末端にオレフィン性不飽和結合を有するオレフィン系不飽和重合体を変性して該末端オレフィン性不飽和結合にアミノ基を導入したものであること、を特徴するものである。

【0009】＜効 果＞本発明によりアミノ基含有重合体は、分子中に反応性の高いアミノ基を含むために種々の特徴ある性質、例えば、各種のインク、塗料あるいはアルミニウムその他の金属との接着性が優れたものである。また、本発明により得られるアミノ基含有重合体は、他樹脂とのポリマーブレンドにおいても優れた相溶化効果を発揮する。

【0010】 【発明の具体的説明】

＜変性すべき不飽和重合体＞

＜一般的説明＞本発明で使用される原料のオレフィン系不飽和重合体は、炭素数2～20、好ましくは2～12、の α -オレフィンの少なくとも一種よりなり、その末端にオレフィン性不飽和結合を有する。これらのポリマーの片側の末端は、実質的に全てがビニリデン結合になっている。

【0011】このオレフィン系不飽和重合体の分子量は任意であるが、一般にはゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定による数平均分子量で1,000～1,000,000、好ましくは2,000～500,000、さらに好ましくは5,000～200,000、である。

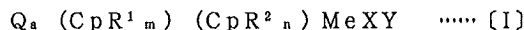
【0012】このようなオレフィン系不飽和重合体は、後述するように特定の成分（A）および成分（B）からなる触媒、もしくは成分（C）および成分（B）からなる触媒と α -オレフィンとを接触させて重合させることにより製造することができる。

【0013】また、本発明で使用される前記オレフィン系不飽和重合体は、好ましくは、 ^{13}C -NMRの測定によるトリアッドの〔mm〕分率または〔rr〕分率が0、

5以上、さらに好ましくは0.6以上、特に好ましくは0.75以上、のものである。

【0014】ここで、トリアッドの〔mm〕分率、〔rr〕分率とは、 α -オレフィン重合体における単量体単位で立体構造の最小単位である「トリアッド」、すなわち「三量体単位」、がとり得る三つの立体異性構造体、すなわち〔mm〕（アイソタクチック）、〔mr〕（ヘテロタクチック）および〔rr〕（シンジオタクチック）の総数 x 中で、〔mm〕構造をとっているトリアッドの数 y の割合（ y/x ）、および〔rr〕構造をとっているトリアッドの数 z の割合（ z/x ）をいうものである。なお、¹³C-NMRの測定は、日本電子製JEO L、FX-200を用い、測定温度130℃、測定周波数50.1MHz、スペクトル幅8000Hz、パルス繰り返し時間2.0秒、パルス幅7 μ 秒、積算回数10000~50000回の条件で行なったものである。また、スペクトルの解析は、A. ZambelliのMacromolecules 21 617(1988)および朝倉哲郎の高分子学会予稿集36 (8)2408(1987)に基づいておこなった。

【0015】＜ α -オレフィン＞本発明で使用する α -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、アリルシクロペンタン、アリル*



〔ここで、Qはシクロペンタジエニル基を架橋する結合性基を、aは0または1の整数を、Cpはシクロペンタジエニル基または共役五員環を含む誘導体を、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して炭化水素基、ハロゲン基あるいは酸素、ケイ素、リン、窒素含有炭化水素基（ R^1 または R^2 はシクロペンタジエニル基に複数箇所て結合してもよく、また、複数個の R^1 または R^2 はそれぞれ同一でも異なってもよい）を、Meは周期律表IVB~VIB族遷移金属を、XおよびYはそれぞれ独立して水素、ハロゲン基、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、リン含有炭化水素基あるいはケイ素含有炭化水素基（XとYは同一でも異なってもよい）を示す。mは0 \leq m \leq 5の整数であり、nは0 \leq n \leq 5の整数である〕

【0018】一般式〔I〕のQ、Cp、 R^1 、 R^2 、Me、XおよびYの詳細は、下記の通りである。

【0019】Qは、シクロペンタジエニル基を架橋する結合性基であるが、これは具体的には、(イ)メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、ジフェニルメチレン基等のアルキレン基、(ロ)シリレン基、ジメチルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン等のシリレン基、(ハ)ゲルマン、リン、窒素、ホウ素、アルミニウムを含む炭素数1~30、好ましくは1~2

*シクロヘキサン、アリルベンゼン、3-シクロヘキシル-1-ブテン、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロヘキサン、2-ビニルビシクロ〔2,2,1〕-ヘプタンなどを挙げることができる。これらのうち好ましい例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、などを挙げることができ、特にエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、および4-メチル-1-ペンテンが好ましい。これらの α -オレフィンは一種でもよく、二種類以上用いてもさしつかえない。二種以上の α -オレフィンをを用いる場合は、該 α -オレフィンが不飽和重合体中にランダムに分布していてもよく、あるいはブロック的に分布していてもよい。

【0016】＜触媒＞本発明の出発物質として使用されるオレフィン系不飽和重合体は、成分(A)および成分(B)からなる触媒、もしくは成分(C)および成分(B)からなる触媒と前記の α -オレフィンとを接触させて重合させることにより製造することができる。ここで、「からなる」ということは、成分が挙示のもの（すなわち、(A)および(B)、もしくは(C)および(B)）のみであるということの意味するのではなく、合目的な他成分の共存を排除しない。

【0017】＜成分(A)＞成分(A)は、下記の一般式〔I〕であらわされる遷移金属化合物である。

0、の炭化水素基、である。好ましくは、アルキレン基、シリレン基である。

【0020】Cpは、シクロペンタジエン、インデン、フルオレン等の共役五員環、またはこのような共役五員環の誘導体、即ち、例えばこれらの共役五員環の1またはそれ以上の水素が炭化水素、例えば炭素数1~20のもの、に置換されてなるもの、を含有するものである。

【0021】 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して炭素数1~20、好ましくは1~12、の炭化水素基あるいは、酸素、ケイ素、リンもしくは窒素含有炭化水素基である。 R^1 または R^2 はシクロペンタジエニル基に複数箇所て結合していても良い。

【0022】 R^1 または R^2 のいずれが複数個存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

【0023】Meは、周期律表IVB~VIB族遷移金属、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム等のIVB族遷移金属、である。

【0024】XおよびYは、それぞれ独立して、(イ)水素、(ロ)ハロゲン基、(ハ)炭素数1~20、好ましくは1~10、の炭化水素基、あるいは(ニ)ケイ素含有炭化水素基、(ホ)炭素数1~20、好ましくは1~10、のアルコキシ基、あるいは(ヘ)アミノ基、

(ト)炭素数1~10の炭素含有アミノ基(XとYは同一でも異なってもよい)を示す。mは、 $0 \leq m \leq 5$ の整数であり、nは $0 \leq n \leq 5$ の整数である。Meがジルコニウムである場合の成分(A)の具体例は、下記の通りである。具体的には、(1)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(2)ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(3)ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(4)ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(5)ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(6)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(7)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(8)ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(9)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、(10)ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、(11)ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、(12)ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、(13)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(14)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル(15)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペンチル(16)ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジハイドライド、(17)(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(18)(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(19)メチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(20)エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(21)エチレンビス(インデニル)ジルコニウムモノハイドライドモノクロリド、(22)エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、(23)エチレンビス(インデニル)ジルコニウムモノメトキシモノクロリド、(24)エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジエトキシド、(25)エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、(26)エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、(27)エチレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(28)イソプロピリデンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(29)イソプロピリデンビス(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(30)ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(31)テトラメチルジシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(32)ジメチルシリレン(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、(33)ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) 50

(3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(34)ジメチルゲルマンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(35)メチルアルミニウムビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(36)エチルアルミニウムビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(37)フェニルアルミニウムビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(38)フェニルホスフィノビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(39)エチルボラノビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(40)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(41)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロリドヒドリド、(42)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(43)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、(44)メチレン(シクロペンタジエニル)(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(45)メチレン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(46)イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(47)イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(48)イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(49)イソプロピリデン(2-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(50)イソプロピリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(51)イソプロピリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(52)エチレン(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(53)エチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(54)エチレン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(55)エチレン(2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(56)ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(57)ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(58)シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(59)シクロヘキシリデン(2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジ 40

クロリド、(60) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(61) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(62) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(63) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4 - ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(64) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(65) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(66) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(67) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(68) ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(69) ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(70) ジメチルシリレン (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(71) ジメチルシリレン (2 - エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(72) ジメチルシリレン (2, 5 - ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(73) ジメチルシリレン (2 - メチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(74) ジメチルシリレン (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(75) ジメチルシリレン (2 - エチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(76) ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7 - ジ - t - プチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(77) ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(78) ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(79) ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(80) ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(81) ジメチルゲルマン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(82) フェニルアミノ (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(83) フェニルアルミノ (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

等が例示される。本発明では上記化合物の塩素を臭素、ヨウ素と置きかえたものも使用可能である。

【0025】また、Me がチタン、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タングステンである場合は、上記のようなジルコニウム化合物の中心金属を対応する金属に書き換えた化合物を例示することが出来る。

【0026】これらの化合物のうちで成分(A)として好ましいものは、ジルコニウム化合物およびハフニウム化合物である。さらに好ましいものはアルキレン基で架橋された構造を有するジルコニウム化合物およびハフニウム化合物である。

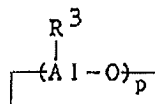
【0027】成分(B)成分(B)はアルモキサンである。アルモキサンは、一種類または二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる生成物である。トリアルキルアルミニウムは、炭素数1~12、特に炭素数1~6、のアルキルを有するものが好ましい。

【0028】したがって、成分(B)の具体例としては、(イ)一種類のトリアルキルアルミニウムと水とから得られるもの、例えばメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、プチルアルモキサン、イソプチルアルモキサン等、(ロ)二種類のトリアルキルアルミニウムと水とから得られるもの、例えばメチルエチルアルモキサン、メチルプチルアルモキサン、メチルイソプチルアルモキサン等がある。これらの中で、特に好ましいのはメチルアルモキサンである。これらのアルモキサンは、複数種併用することも可能である。また、本発明では、アルモキサンとアルキルアルミニウム、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド等とを併用することも可能である。

【0029】アルモキサンは、一般的には、一般式

【0030】

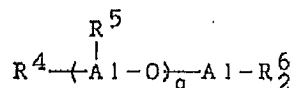
【化1】



で表わされる環状アルモキサン、

【0031】

【化2】



で表わされる直鎖状アルモキサンまたはこれらの混合物である。但し、式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して炭素数1~8の炭化水素残基、好ましくは1~4の炭化水素残基、最も好ましくはメチル基、を

示し、pおよびqはそれぞれ2～100の数を示す。

【0032】成分(B)の調製

上記のアルモキサンは、公知の種々の方法で製造される。具体的には以下の様な方法が例示できる。

(イ) トリアルキルアルミニウムをトルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法。

(ロ) トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物とを反応させる方法。

(ハ) トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含まれた水分とを反応させる方法。

<成分(C)>本発明の触媒の成分(C)は、下記の成分(i)ないし成分(iii)を接触させて得られる固体触媒成分である。ここで、「接触させて得られる」ということは対象が例示のもの(すなわち(i)～(iii))のみであるということの意味するものではなく、合目的的な他の成分の共存を排除しない。

【0033】成分(i)

成分(i)は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有するチーグラー型触媒用固体成分である。ここで「必須成分として含有する」ということは、挙示の三成分の外に合目的的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいこと、を示すものである。チタン、マグネシウムおよびハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-32605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号各公報等に記載のものが使用される。

【0034】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキ

ルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等があげられる。これらのうちで好ましいものはマグネシウムハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライドである。

【0035】また、チタン源となるチタン化合物は、一般式 $Ti(OR^r)_{4-r}X_r$ (ここで R^r は炭化水素残基であり、好ましくは炭素数1～10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 r は $0 \leq r \leq 4$ の数を示す。)で表わされる化合物があげられる。具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)_3Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Br$ 、 $Ti(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-C_6H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(OC_5H_{11})_3Cl$ 、 $Ti(OC_6H_{13})_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-nC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-nC_8H_{17})_4$ 、 $Ti[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_4$ などが挙げられる。

【0036】また、 TiX'_4 (ここでは X' はハロゲンを示す)に後述する電子供与体を反応させた分子化合物を用いることもできる。具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ 等があげられる。

【0037】これらのチタン化合物の中でも好ましいものは、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ 等である。

【0038】ハロゲン源としては、上述のマグネシウムおよび(または)チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、アルミニウムのハロゲン化合物やケイ素のハロゲン化合物、リンのハロゲン化合物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。

【0039】触媒成分中に含まれるハロゲンはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってよく、特に塩素が好ましい。

【0040】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他に $SiCl_4$ 、 CH_3SiCl_3 等のケイ素化合物、メチルヒドロジェンポリシロキサン等のポリマーケイ素化合物、 $Al(OiC_3H_7)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(OCH_3)_2Cl$ 等のアルミニウム化合物および $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_6H_5)_3$ 等のホウ素化合物等の他成分の使用も可能であり、これら

がケイ素、アルミニウムおよびホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差支えない。

【0041】更に、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。

【0042】この固体成分の製造に利用できる電子供与体(内部ドナー)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを例示することができる。

【0043】より具体的には、(イ)メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、(ロ)フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、(ニ)アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、

(ホ)ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セルソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セルソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、(ヘ)ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシランなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、(ト)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、

ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類、(リ)酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、(ヌ)メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル)アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、などを挙げることができる。これら電子供与体は、二種以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステルおよび有機酸ハライドであり、特に好ましいのは、酢酸セルソルブ、フタル酸エステルおよびフタル酸ハライドである。

【0044】上記各成分の使用量は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。

【0045】チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-4} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 10$ の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-2} \sim 1000$ 、好ましくは $0.1 \sim 100$ 、の範囲内である。

【0046】ケイ素、アルミニウムおよびホウ素化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 100$ 、好ましくは $0.01 \sim 1$ 、の範囲内である。

【0047】電子供与性化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 10$ 、好ましくは $0.01 \sim 5$ 、の範囲内である。

【0048】成分(i)を製造するための固体成分は、上述のチタン源、マグネシウム源およびハロゲン源、更には必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下の様な製造法により製造される。

(イ) ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体とチタン含有化合物とを接触させる方法。

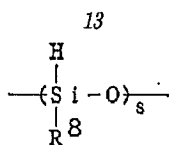
(ロ) アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物を接触させる方法。

(ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタントetraアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および(または)ケイ素のハロゲン化合物を接触させる方法。

【0049】このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0050】

【化3】



(ここで、R⁹ は炭素数1~10程度の炭化水素残基、sはこのポリマーケイ素化合物の粘度が1~100センチストークス程度となるような重合度を示す)

【0051】これらのうちでは、メチルヒドロジェンポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサンなどが好ましい。

(二) マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシドおよび電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物を接触させる方法。

(ホ) グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体とチタン化合物を接触させる方法。

(ハ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および(または)チタン化合物を電子供与体の存在もしくは不存在下に接触させる方法。

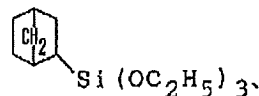
【0052】成分(ii)

成分(C)を製造するために使用する成分(ii)は、一般式R⁹ X_u Si (OR¹⁰)_{4-t-u} (ただし、R⁹ およびR¹⁰は炭化水素残基であり、Xはハロゲンであり、tおよびuはそれぞれ0 ≤ t ≤ 3および0 ≤ u ≤ 3であって、しかも0 ≤ t + u ≤ 3である)で表わされるケイ素化合物である。R⁹ およびR¹⁰は、それぞれ1~20程度、好ましくは1~10、の炭化水素残基であることが好ましい。Xは、塩素が少なくとも経済性からいって好ましい。

【0053】具体例としては、(CH₃)₃ Si (OCH₃)₃、(CH₃)₃ Si (OC₂H₅)₃、(C₂H₅)₂ Si (OCH₃)₂、(n-C₆H₁₁) Si (OCH₃)₃、(C₂H₅) Si (OC₂H₅)₃、(n-C₁₀H₂₁) Si (OC₂H₅)₃、(CH₂=CH) Si (OCH₃)₃、C₁(CH₂)₃ Si (OCH₃)₃、Si (OCH₃)₄、Si (OC₂H₅)₄、C₁、(C₂H₅)₂ Si (OC₂H₅)₂、(C₁₇H₃₅) Si (OCH₃)₃、Si (OC₂H₅)₄、(C₆H₅) Si (OCH₃)₃、Si (OCH₃)₂ C₁、(C₆H₅)₂ Si (OCH₃)₂、(C₆H₅) (CH₃) Si (OCH₃)₂、(C₆H₅) Si (OC₂H₅)₃、(C₆H₅)₂ Si (OC₂H₅)₂、NC (CH₂)₂ Si (OC₂H₅)₃、(C₆H₅) (CH₃) Si (OC₂H₅)₂、(n-C₃H₇) Si (OC₂H₅)₃、(CH₃) Si (OC₂H₅)₃、

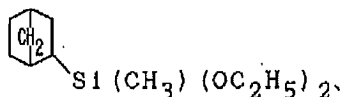
14

3 H₇)₃、(C₆H₅) (CH₂) Si (OC₂H₅)₃、
[0054]
【化4】



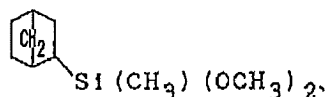
[0055]

【化5】



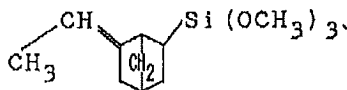
[0056]

【化6】



[0057]

【化7】



(CH₃)₃ CSi (CH₃) (OCH₃)₂、(CH₃)₃ CSi (HC (CH₃)₂) (OCH₃)₂、
(CH₃)₃ CSi (CH₃) (OC₂H₅)₂、(C₂H₅)₃ CSi (CH₃) (OCH₃)₂、(C₆H₅) (C₂H₅) CH-Si (CH₃) (OCH₃)₂、
(CH₃)₂ CHCH₂ Si (OCH₃)₂、C₂H₅ C (CH₃)₂ Si (CH₃) (OCH₃)₂、C₂H₅ C (CH₃)₂ Si (CH₃) (OC₂H₅)₂、(CH₃)₃ CSi (OCH₃)₃、
(CH₃)₃ CSi (OC₂H₅)₃、(C₂H₅)₃ CSi (OC₂H₅)₃、(CH₃) (C₂H₅) CH Si (OCH₃)₃ 等があげられる。これらの中で好ましいのは、R⁹ のα位の炭素が2級または3級で炭素数3~20の分岐鎖状炭化水素残基、特にR⁹ のα位の炭素が3級であって炭素数4~10の分岐鎖状炭化水素残基、を有するケイ素化合物である。

【0058】成分(iii)

チーグラ型触媒用固体触媒成分を構成すべき成分(iii)は、周期律表I~III族金属の有機金属化合物である。

【0059】有機金属化合物であるからこの化合物は少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1~10程度、好ましくは1~6程度、のヒドロカルビル基が代表的である。

【0060】この化合物中の金属としては、リチウム、マグネシウム、アルミニウムおよび亜鉛、特にアルミニウム、が代表的である。

【0061】原子価の少なくとも一つを有機基で充足されている有機金属化合物の金属の残りの原子価（もしそれがあれば）は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基（ヒドロカルビル基は、炭素数1~10程度、好ましくは1~6程度）、あるいは酸素原子を介した当該金属（具体的には、メチルアルモキシンの場合の—O—Al(CH₃)—）、その他で充足される。

【0062】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ)メチルリチウム、n-ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロリド、第三ブチルマグネシウムプロミド等の有機マグネシウム化合物、(ハ)ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミノキサン等の有機アルミニウム化合物があげられる。このうちでは、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0063】固体触媒成分(C)の調製

成分(i)~(iii)の接触方法および使用量は、本発明の効果が認められる限り任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。

【0064】成分(i)と成分(ii)の量比は、成分(i)を構成するチタン成分に対する成分(ii)のケイ素の原子比（ケイ素/チタン）で0.01~1000、好ましくは0.1~100、の範囲である。成分(iii)の成分(i)に対する量比は、有機金属化合物の金属原子比（金属/チタン）で0.01~100、好ましくは0.1~30、の範囲である。

【0065】成分(i)~(iii)の接触順序および接触回数は、特に制限はないが、例えば次のような方法があげられる。

(イ) 成分(i)→成分(ii)→成分(iii)

(ロ) 成分(i)→成分(iii)→成分(ii)

(ハ) 成分(i)→{成分(ii)+成分(iii)}→{成分(ii)+成分(iii)}

(ニ) {成分(ii)+成分(iii)}→成分(i)

(ホ) 成分(i)、(ii)および(iii)を同時に接触させる方法

(ヘ) (イ)~(ニ)の方法において、各工程の間に洗浄工程を行なう方法

【0066】接触温度は、-50~200℃程度、好ましくは0~100℃程度、である。接触方法としては、

回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性稀釈剤の存在下に、攪拌により接触させる方法などがあげられる。このとき使用する不活性稀釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等があげられる。

【0067】任意成分

これらの接触に際しては、本発明の効果を損なわない限りにおいて、成分(i)~(iii)以外のその他の成分、たとえばメチルヒドロジェンポリシロキサン、ホウ酸エチル、アルミニウムトリイソプロポキシド、三塩化アルミニウム、四塩化ケイ素、一般式 $T_1(OR^{11})_{4-v}X_v$ （ただし、 $0 \leq v \leq 4$ 、 R^{11} は炭化水素残基、Xはハロゲンを表わす）で表わされるチタン化合物、三価のチタン化合物、六塩化タングステン、五塩化モリブデン等を添加することも可能である。

【0068】＜不飽和重合体の製造＞その1（成分(A)および(B)からなる触媒による方法）

触媒成分(A)および成分(B)からなる触媒を用いてα-オレフィンを重合させる方法は、通常のスラリー重合が採用できるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合法、溶液重合法、または気相重合法を採用することができる。また、連続重合、回分式重合または予備重合を行なう方式により行うこともできる。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。重合温度は-78℃から200℃程度、好ましくは0~150℃、であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。

【0069】成分(A)および成分(B)の使用量は、成分(B)中のアルミ原子/成分(A)の遷移金属の原子比で0.01~100、000、好ましくは0.1~30、000、である。成分(A)と成分(B)との接触は、重合時に別々に接触させることもできるし、重合槽外で予め接触させることもできる。

【0070】その2（成分(C)および(B)からなる触媒による方法）

本発明での不飽和重合体は、成分(C)および(B)からなる触媒を用いて製造することができる。この成分(C)および成分(B)からなる触媒は両成分および必要に応じて第三成分を、重合槽内であるいは重合させるべきオレフィンの共存下に、あるいは重合槽外であるいは重合させるべきオレフィンの存在下に、一時に、段階的にあるいは分割して数回にわたって接触させることによって形成させることができる。

【0071】成分(B)の使用量は、成分(C)を構成するチタン成分に対するモル比(A1/T1)で0.1~1000、好ましくは1~100、の範囲内である。

成分(C)および(B)の接触場所への供給法には特に制限はないが、それぞれヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒に分散させて、それぞれ別々に重合槽に添加しあるいはあらかじめ接触させて重合槽に添加するのがふつうである。成分(C)は、固体の状態で成分(B)とは別々に重合槽に添加してもよい。

【0072】末端にオレフィン性不飽和結合を有するオレフィン重合体を得るには、オレフィンを前記した触媒に、150℃以上の温度で接触させて重合させる。

【0073】重合温度の上限は、300℃程度であり、特に好ましい重合温度は150～250℃である。

【0074】オレフィンの重合は、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、溶液重合または気相重合に従って行なうことができる。重合溶媒を使用するときの溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、オクタン、デカン、パラフィン、白灯油等の不活性溶媒が使用可能である。重合圧力には特に制限はないが、通常は1～1000kg/cm²G程度である。重合は連続重合、回分式重合のいずれの方法でも実施することができる。

【0075】＜不飽和重合体の変性＞本発明では、上記のオレフィン性不飽和重合体を変性して、末端のオレフィン性不飽和結合にアミノ基を導入する。

【0076】本発明において、オレフィン性不飽和結合にアミノ基を導入するということは、オレフィン性不飽和結合を利用してアミノ基を誘導することを意味し、オレフィン性不飽和結合に直接アミノ基を生成させたり、オレフィン性不飽和結合にアミノ基含有化合物を結合させる等の方法によってアミノ基を導入することができる。

【0077】アミノ基の導入量は、不飽和重合体中のオレフィン性不飽和結合の1%以上、好ましくは3%以上、さらに好ましくは5%以上、最も好ましくは10%以上、である。導入量が1%未満では、結果的にアミノ基の含有量が低くて変性効果が乏しい。

【0078】不飽和重合体末端のオレフィン性不飽和結合にアミノ基を導入する方法は特に限定されないが、(イ) ボランと反応させた後、ヒドロキシルアミン-オースルホン酸等のアミノ化試薬と反応させる方法、(ロ) アリルアミン等をラジカル的に付加させる方法、(ハ) 末端にカルボン酸、カルボン酸誘導体もしくは酸無水物を導入した後、多価アミンと反応させる方法、(ニ) 末端にアミド基を導入した後、還元する方法、(ホ) 末端にエポキシ基を導入した後、アンモニア、多価アミン等と反応させる方法、(ヘ) 末端にハロゲンを導入した後、多価アミン等を反応させる方法等があげられる。

【0079】反応は、重合体が溶媒による膨潤状態または溶解状態で、あるいは融解状態で、実施される。溶解または融解状態での反応が好ましい。使用される溶媒は

反応の種類によって適宜選択されるべきであるが、脂肪族、脂環族、芳香族の炭化水素およびそのハロゲン化合物、炭素数6以上のエステル、ケトン、エーテル、および二硫化炭素の中から選ばれることが多く、当然二種以上の混合溶媒として使うこともできる。融解状態での反応は、例えば通常の造粒機、二軸混練機、プラストミル等を利用しても行なえる。反応の選択率は必ずしも100%である必要はなく、実質的にアミノ基が導入されていれば副反応による生成物が混入してもかまわない。

【0080】＜変性重合体＞本発明の実施により得られる変性ポリオレフィン重合体は、末端にアミノ基をもつために特徴ある性質を示す。たとえば、各種印刷インク、塗料の接着性が優れ、染色性が付与される。アルミニウムその他各金属との接着力が優れ、他樹脂との接着性も優れる。また、親水性が付与されていて恒久的な帯電防止性や防曇性を示す。また、アミノ基の反応性を利用して、たとえば酸化防止性、紫外線吸収性、感光性、蛍光性、発色性、キレート性などの官能基をもつ化合物を導入することによって上述の性質を付与することも可能である。

【0081】相溶化剤としての使用の場合は、ポリプロピレンないしポリエチレンあるいはポリフェニレンエーテルが本発明変性ポリオレフィン重合体のアミノ基と反応する基、たとえばエポキシ基、を有するものであるときは、相互の反応が生じて架橋構造をとることもありえよう。上記に加えて本発明による変性重合体は、機械的強度も優れたものである。

【0082】

【実施例】触媒成分(A)の製造

30 エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド(A-1)およびジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド(A-2)は、「J.Orgmet. Chem.」(342)21～29 1988および「J.Orgmet. Chem.」(369)359～370 1989に従って合成した。イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(A-3)は、特開平2-41303号公報の7頁の方法Aに従って合成した。

【0083】触媒成分(B)の製造

40 トリメチルアルミニウム4.8、2gを含むトルエン溶液565mlに、攪拌下、硫酸銅5水塩50gを0℃で、5gづつ5分間隔で投入する。終了後、溶液をゆっくりと25℃に昇温し、25℃で2時間反応させ、さらに35℃に昇温して2日間反応させる。残存する硫酸銅の固体を分離し、アルモキシサンのトルエン溶液を得る。メチルアルモキシサンの濃度は27.3mg/ml(2.7w/v%)であった。

【0084】樹脂-Aの製造

50 攪拌および温度制御装置のついた内容積1.0リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したトルエン400ミリリットル、メチルアルモ

キサン580ミリグラムおよび成分(A-1)を0.418ミリグラム(0.001ミリモル)導入し、プロピレン圧力7kg/cm² G、40℃で4時間重合を行なった。重合終了後、重合溶液を3リットルのメタノール中に抜き出し、重合体を濾別し乾燥させたところ、180グラムの樹脂(樹脂-A)が回収された。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定の結果、このものは数平均分子量(Mn)18.7×10³、分子量分布(Mw/Mn)1.99のものであった。

【0085】J EOL FX-200により¹³C-NMRを測定した結果、トリアッドの[mm]分率は0.888であり、片側末端は全てビニリデン結合であった(1000炭素原子当り0.79個)。

【0086】樹脂-Bの製造

攪拌および温度制御装置のついた内容積1.0リットルのステンレス鋼製オートクレープに、充分に脱水および脱酸素したヘプタン500ミリリットル、メチルアルモキサン580ミリグラムおよび成分(A)として(A-3)を0.432ミリグラム(0.001ミリモル)導入し、プロピレン圧力7kg/cm² G、50℃で、4時間重合した。重合終了後、重合溶液を3リットルのメタノール中に抜き出し、重合体を濾別し乾燥したところ、133グラムの樹脂-Bが回収された。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定の結果、数平均分子量(Mn)は26.9×10³、分子量分布(Mw/Mn)は2.21であった。J EOL FX-200により¹³C-NMRの測定の結果、[rr](トリアッド)は0.86、片側末端は全てビニリデン結合であった。

【0087】触媒成分(C)の製造

充分に窒素置換したフラスコに脱水および脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-nC₄H₉)₄を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20センチストークスのもの)を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄して、固体成分とした。

【0088】ついで、充分に窒素置換したフラスコに上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。ついでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄0.8モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で4時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。

【0089】充分に窒素置換したフラスコに充分に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、次いで上記で得た固体成分を5グラム導入し、次いで成分(ii)のケイ素化合物として(CH₃)₃CSi(CH₃)₂(OCH₃)₂を2.8ミリリットル導入し、さらに成分(iii)のトリエチルアルミニウム1.5グラムをそれぞれ

導入して、30℃で2時間接触させた。接触終了後、これをn-ヘプタンで充分に洗浄して、成分(C)とした。

【0090】樹脂-Cの製造

攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレープに、充分に脱水および脱酸素したn-パラフィン500ミリリットル、成分(B)50ミリグラムおよび上記で製造した成分(C)を100ミリグラム導入し、プロピレンの圧力は重合圧力5kg/cm² G、重合温度170℃、重合時間2時間の条件で重合した。重合終了後、得られたポリマー溶液をエタノールにより処理し、ポリマーとn-パラフィンと分離し、乾燥してポリマーを得た。その結果、54.2グラムのポリマーが得られた。このポリマーはゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定の結果、数平均分子量(Mn)は2.57×10⁴、分子量分布(Mw/Mn)は6.87であった。また、¹³C-NMRの測定の結果、トリアッドの[mm]分率は0.953であり、片側末端はすべてビニリデン結合であった。

【0091】樹脂-Dの製造(グリシジル化ポリフェニレンエーテルの製造)

内容積30リットルのステンレス製オートクレープにエピクロルヒドリン10リットルを入れ、次いで、ポリ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル重合体粉末(日本ポリエーテル社製、30℃におけるクロロホルム中で測定した固有粘度0.47dl/g)300gを加える。次いで、この溶液を外部ジャケットにより加熱昇温し、攪拌しながら100℃に約30分保ってポリマーを完全に溶解させた後、10%苛性ソーダ水溶液50mlを加え、窒素雰囲気下で100℃で3時間反応させた。反応終了後、エピクロルヒドリンを減圧にて留去し、得られたポリマーをクロロホルム5リットルに溶解した。ポリマー溶液中に遊離する固形物(生成したNaClおよび過剰のNaOH)を濾別除去後、メタノール/水(50/50)の混合溶媒を加え、ポリマーを再沈殿させ、同じ溶媒10リットルにて3回洗浄した後、100℃で約10時間乾燥させ、グリシジル化ポリフェニレンエーテルを得た。この操作で得られたポリマーをISO-3001で規定された方法に準拠し、溶媒としてトルエンを用いて滴定した結果、ポリマー100gに含まれるグリシジル基の量は、5.6×10⁻³モルであった。

【0092】<実施例-1>乾燥した200mlフラスコに樹脂A5gとトルエン50mlとジグリム10mlを加え、100℃で攪拌して樹脂Aを完全に溶解させた。その溶液を攪拌下、100℃に保ち、これに9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン(9-BBN)6.25mmolを加え100℃で1時間反応させた。その溶液に水酸化アンモニウム25.0mmolを加えた後、次亜塩素酸125.0mmolを滴下した。2時間100℃で反応させた後、これを塩酸性にしたメタノール中へ注いでポリマ

一を析出させ、濾別洗浄、次いで減圧乾燥することにより、変性重合体を得た。ポリマーの収率は99.5重量%であった。NMR分光法、窒素分析計およびIR分光法により、重合体中にアミノ基が導入された事が確認され、末端オレフィン性不飽和結合のアミノ基への転化率は90.8%であることがわかった。

【0093】＜実施例-2＞乾燥した200mlフラスコに樹脂B 5gとトルエン50mlとジグリム10mlを加え、100℃で攪拌して樹脂Bを完全に溶解させた。その溶液を攪拌下、100℃に保ち、これに9-BBN 6.25mmolを加え、100℃で1時間反応させた。その溶液にヒドロキシルアミン-O-スルホン酸6.25mmolを加え、100℃で2時間反応させた後、塩酸酸性にしたメタノール中へこれを注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄、次いで減圧乾燥することにより、変性重合体を得た。ポリマーの収率は97.8重量%であった。NMR分光法、窒素分析計およびIR分光法により重合体中にアミノ基が導入された事が確認され、末端オレフィン性不飽和結合のアミノ基への転化率は91.4%であることがわかった。

【0094】＜実施例-3＞乾燥した200mlフラスコに樹脂C 5gとキシレン50mlとジグリム10mlを加え、100℃で攪拌して樹脂Cを完全に溶解させた。その溶液を攪拌下、100℃に保ち、これに9-BBN 7.0mmolを加え、100℃で1時間反応させた。その溶液にO-メシチレンスルホニルヒドロキシルアミン（合成法はJ. of Org. Chem. Vol. 38, No. 6, 1239 (1973)）7.0mmolを加*

表 1

試験片番号	(1)	(2)
アミノ基含有重合体（実施例-1）	60	-
(重量部)		
樹脂A	-	60
(重量部)		
樹脂D	40	40
(グリシジルポリフェニレンエーテル) (重量部)		
アイゾット衝撃強度	29.3	3.5
(kg・cm/cm)		
曲げ弾性率	9120	9050
(kg・cm)		

【0098】

【発明の効果】本発明によるアミノ基含有重合体は、分子中に反応性の高いアミノ基を含むために種々の特徴ある性質（例えば、各種のインク、塗料あるいはアルミニ

*え、100℃で2時間反応させた後、塩酸酸性にしたメタノール中へ注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄、次いで減圧乾燥することにより、変性重合体を得た。ポリマーの収率は98.2重量%であった。NMR分光法、窒素分析計およびIR分光法により重合体中にアミノ基が導入された事が確認され、末端オレフィン性不飽和結合のアミノ基への転化率は95.7%であることがわかった。

【0095】＜応用例-1＞実施例-1で得たアミノ基含有重合体と樹脂Aと樹脂Dを表1に示す組成で280℃、回転数60rpmの条件で6分間熔融混練した。得られた混合物を280℃の条件でプレス成形して、厚み2mmのシートを作成した。このシートより各種試験片を切り出して物性評価に供した。

【0096】＜測定および評価法＞

(1) 曲げ弾性率

幅25mm、長さ80mmの試験片を切削加工し、JIS K7203に準拠してインストロン試験機を用いて測定した。

(2) アイゾット衝撃強度

耐衝撃強度はJIS K7110に準じて、厚さ2mmの試験片を三枚重ねにして、23℃のノッチ無しアイゾット衝撃強度を測定した。

【0097】＜結果＞上記の方法により得られた結果を表1に示す。表1からも明らかなように、本発明によるアミノ基含有オレフィン重合体を用いた組成物は高い衝撃強度を示すものである。

ウムその他の金属との接着性）が良好なものであり、また他樹脂とのポリマーブレンドにおいても優れた相溶化効果を発揮することができることは、「課題を解決するための手段」の項において前記した通りである。

フロントページの続き

(72)発明者 藤 田 孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 有 富 充 利

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内